

Organosiloxanyl derivatives of alkanediol monovinyl ether, process for preparing and modification, their use as additive in paints

Patent Number: EP0819719

Publication date: 1998-01-21

Inventor(s): LANGENHAGEN ROLF-DIETER (DE); REUSMANN GERHARD DR (DE); SPRATTE WERNER DR (DE); FELDMANN-KRANE GEORG (DE); JOSTEN WOLFGANG DR (DE); SILBER STEFAN DR (DE); STADTMUELLER STEFAN DR (DE)

Applicant(s):: GOLDSCHMIDT AG TH (DE)

Requested Patent: EP0819719, A3, B1

Application Number: EP19970109460 19970611

Priority Number (s): DE19961025075 19960622

IPC Classification: C08G77/38

EC Classification: C08G77/38, C09D5/03F, C09D7/06, C09D7/12M, C09D11/02B

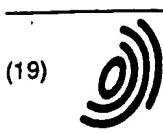
Equivalents: ES2142123T, JP10060116

Abstract

Organopolysiloxanes of formula (I) are claimed, in which R<1> = aliphatic or aromatic hydrocarbyl; R<2> = -CH₂CH₂O(CR<4>R<5>)xOH; R<4>, R<5> = H or optionally branched 12C alkyl; x = 2-11; R<3> = R<2> or R<1>; a = 1-50; b = 0-500. Also claimed is (i) a process for the production of (I) by reacting corresponding hydrogen-functional polysiloxanes (I with R<2> = H) with alkanediol monovinyl ethers of formula H₂C=CH-O- (CR<4>R<5>)xOH (II) in the presence of known hydrosilylation catalysts; (ii) coating materials containing compounds (I) (with b = 6-500) for the production of dirt-repellent coatings.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Due



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



EP 0 819 719 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.01.1998 Patentblatt 1998/04

(51) Int. Cl.⁶: C08G 77/38



(21) Anmeldenummer: 97109460.2

(22) Anmeldetag: 11.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 22.06.1996 DE 19625075

(71) Anmelder: Th. Goldschmidt AG
45127 Essen (DE)

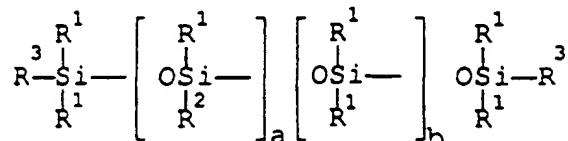
(72) Erfinder:

• Feldmann-Krane, Georg
45472 Mülheim (DE)

- Josten, Wolfgang, Dr.
45133 Essen (DE)
- Langenhagen, Rolf-Dieter
45529 Hattingen (DE)
- Reusmann, Gerhard, Dr.
48147 Münster (DE)
- Silber, Stefan, Dr.
47804 Krefeld (DE)
- Spratte, Werner, Dr.
58455 Witten (DE)
- Stadtmüller, Stefan, Dr.
45141 Essen (DE)

(54) Organosiloxanylderivate von Alkandiolmonovinylethern, Verfahren zu deren Herstellung, deren Modifizierung und deren Verwendung als Lackzusatzstoffe

(57) Die Erfindung betrifft neuartige Organosiloxanylderivate der allgemeinen Formel



ein Verfahren zur Herstellung dieser Derivate, deren Verwendung zur Herstellung von organomodifizierten Siloxanen sowie deren Verwendung als Lackzusatzstoffe.

EP 0 819 719 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Organosiloxanylderivate von Alkandiolmonovinylethern, ein Verfahren zur Herstellung dieser Derivate, deren Verwendung zur Herstellung von organomodifizierten Siloxanen sowie deren Verwendung als Lackzusatzstoffe.

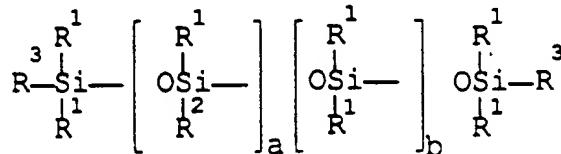
Hydroxalkyfunktionelle Polysiloxane sind handelsüblich (z. B. Tegopren HSi 2111, Th. Goldschmidt AG) und können nach bekannten Verfahren einfach technisch hergestellt werden. Derartige Verbindungen dienen beispielsweise als Ausgangsmaterialien zur Synthese von Siliconpolyestern (US-A-5 488 123). Dem Stand der Technik entsprechen gleichfalls Verfahren zur Darstellung von Organopolysiloxanen, welche im Mittel mindestens einen end- oder seitenständig gebundenen Rest $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{X})\text{CH}_2\text{OH}$ haben, wobei X beispielsweise ein Hydroxy-, Alkoxy- oder Aminrest sein kann (DE-C-32 15 317).

Bei diesen Umsetzungen von Wasserstoffsiloxanen mit 1-Alkenylalkoholen kommt es jedoch als Nebenreaktion zu der ungewünschten Umlagerung zum für Hydrosilylierungen unreaktiven 2-Alkenol. Daher muß bei diesen Hydrosilylierungsreaktionen üblicherweise ein hoher Überschuß der Alkenole eingesetzt werden, der nach Reaktionsende destillativ wieder entfernt wird. Diese Problematik stellt sich bekanntermaßen auch bei der Hydrosilylierungsreaktion von Wasserstoffsiloxanen an Allylalkoholalkoyle (US-A-4 083 856). Auch hier entziehen sich nach Umlagerung der Doppelbindung entstehende Propenylpolyether nahezu vollständig der Hydrosilylierungsreaktion und verbleiben im Reaktionsgemisch. Daher muß zum einen, um einen vollständigen Umsatz der Si-H-Komponente zu erreichen, von einem Überschuß der Olefinkomponente ausgegangen werden, wobei im Einzelfall solche Überschüsse im Bereich bis zu 50 Molprozent liegen können. Zur Herstellung der reinen Hydrosilylierungsaddukte wäre es auch hier erforderlich, das Reaktionsprodukt durch Destillation vom Umlagerungsprodukt zu reinigen. Letzteres ist jedoch insbesondere bei höhermolekularen Olefinkomponenten technisch nicht möglich.

Der Einsatz von 1,4-Butandiolmonovinylether als Anlagerungsprodukt an Silane, ist in US-A-5 384 342 bereits erwähnt. Dabei wird allerdings die Bindung über eine Silicium-Sauerstoffbindung gebildet, so daß die freie Doppelbindung noch für UV-induzierte Vernetzungsreaktionen zur Verfügung steht. Es entstehen auf diese Art und Weise jedoch keine hydroxalkyfunktionellen Silanderivate.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind nun Organosiloxanylderivate mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenem Ethylhydroxalkylether, deren Herstellung und deren Verwendung als Lackrohstoffe, sowie deren Einsatz als Intermediate für die Darstellung von Siliconpolyethern, -polyestern, -polyurethanen, -acrylaten und -isocyanaten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen nun der allgemeinen Formel:



40 wobei

R^1 = gleiche oder verschiedene aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sind,
 R^2 = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CR}^4\text{R}^5)_x\text{OH}$ ist, wobei
 R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Reste sein können und jeweils einen H- oder Alkylrest, verzweigt oder unverzweigt, mit bis zu insgesamt 12 C-Atomen bedeuten und x einen Wert von 2 bis 11 hat,
 R^3 = R^2 oder R^1 ist,
 a = 1 bis 50 und
 b = 0 bis 500 ist.

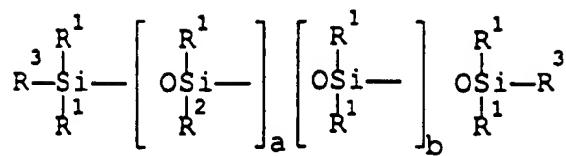
50 Es ist dem Fachmann geläufig, daß die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die Werte für die Indices a und b stellen deshalb Mittelwerte dar.

Derartige Verbindungen sind beispielsweise wiederum nützliche Rohstoffe für weitere - dem Stand der Technik entsprechende - Umsetzungen zu Folgeprodukten. In erster Linie sind dabei Umsetzungen zu Siliconpolyethern, -polyestern, -polyurethanen, -acrylaten oder -isocyanaten zu nennen.

55 Die erfindungsgemäßen Organosiloxanylderivate sind leicht zugänglich über übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierungsreaktionen von Organosiloxanylderivaten an Alkandiolmonovinylether.

Sie können in einfacher Weise hergestellt werden, indem man wasserstofffunktionelle Siloxane der allgemeinen Formel

5



10 wobei

R² = H ist,

und die übrigen Indices die obengenannte Bedeutung haben, an Alkandiolmonovinylether der allgemeinen Formel

15



20

wobei R⁴ und R⁵ gleiche oder verschiedene Reste sein können und jeweils einen H- oder Alkylrest, verzweigt oder unverzweigt, mit bis zu insgesamt 12 C-Atomen bedeuten und x einen Wert von 2 bis 11 hat, in Gegenwart eines an sich bekannten Hydrosilylierungskatalysators (Platin- oder Rhodiumkatalysator) anlagert.

25 Bevorzugte Beispiele für die Reste R⁴ und R⁵ sind Wasserstoff und Alkylreste von C1 bis C8. Insbesondere bevorzugt ist R⁴ = R⁵ = Wasserstoff. x ist vorzugsweise 2 bis 6. Insbesondere bevorzugt ist x = 4.

Überraschenderweise wurde bei der Hydrosilylierungsreaktion mit Alkandiolmonovinylethern festgestellt, daß bei diesen Reaktionen kein Überschuß der olefinischen Komponente notwendig ist, sondern diese äquimolar zur SiH-Komponente eingesetzt werden kann, da die sonst bei Hydrosilylierungsreaktionen auftretende Umlagerung der Doppelbin-

30 dung (z. B. bei Allylgruppen) im Falle der Vinyldoppelbindung in den beschriebenen Beispielen ausgeschlossen ist.

Beispiele erfindungsgemäßer Substanzen sind:

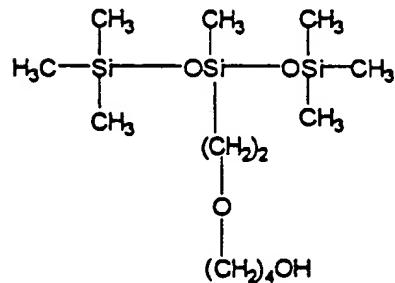
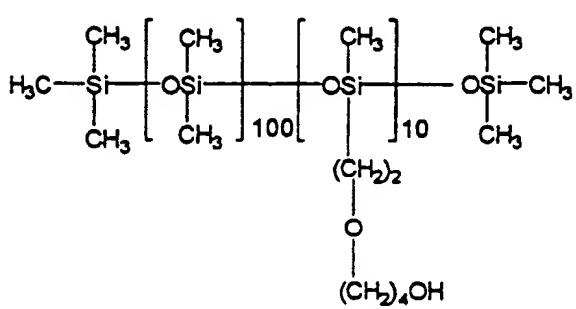
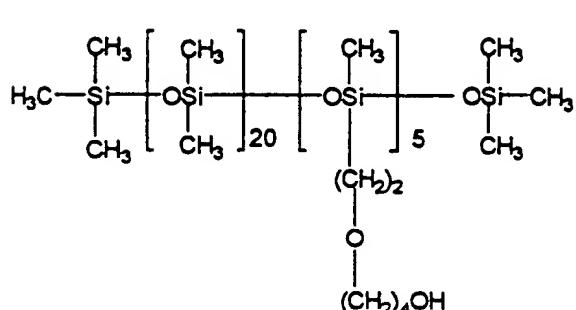
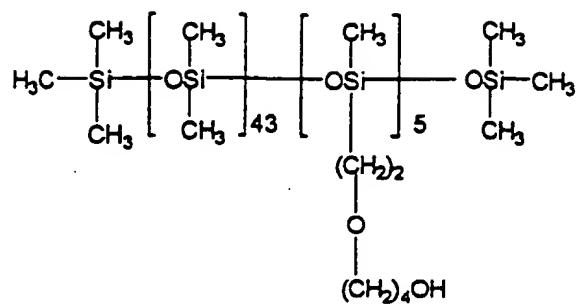
35

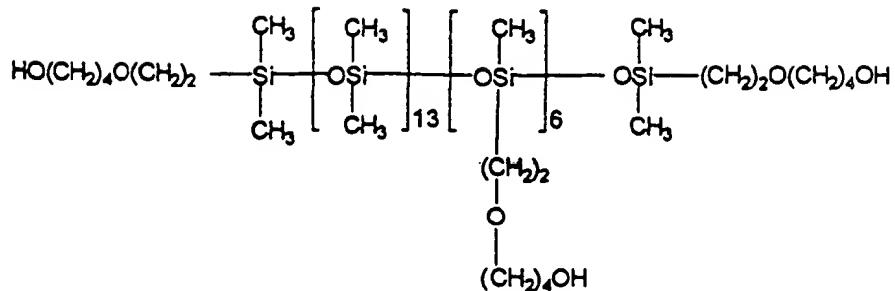
40

45

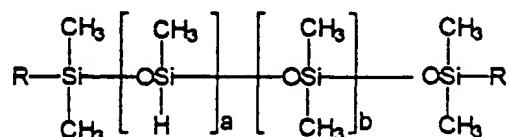
50

55



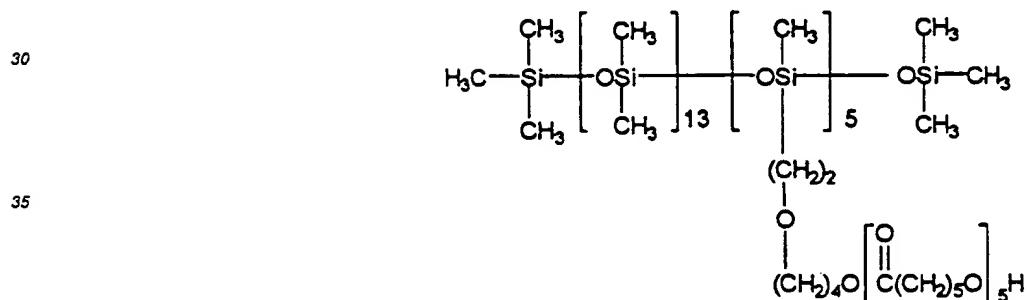
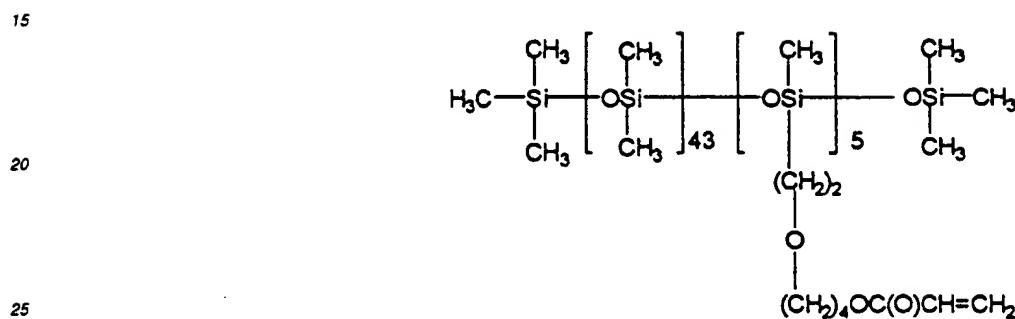
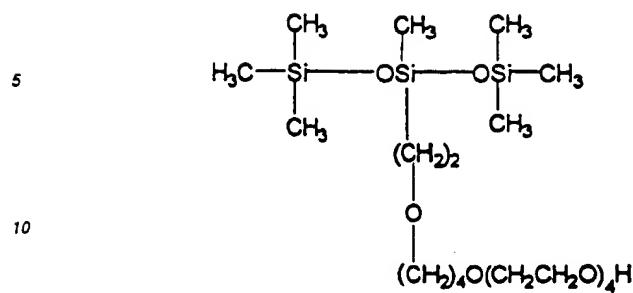


15 Die für die Umsetzungen mit Vinylhydroxyalkylether eingesetzten Siloxane können beispielsweise folgende Struktur aufweisen:



| Verbindung | a = | b = | R |
|------------|-----|------|----|
| 1 | 1 | 0 | Me |
| 2 | 5 | 13 | Me |
| 3 | 5 | 43 | Me |
| 4 | 4,5 | 20,5 | Me |
| 5 | 25 | 75 | Me |
| 6 | 10 | 80 | H |
| 7 | 10 | 100 | Me |

45 Die erfindungsgemäßen Organosiloxanylderivate sind wiederum wertvolle Ausgangsverbindungen für weitere - dem Stand der Technik entsprechende - Umsetzungen zu Folgeprodukten. In erster Linie sind dabei Umsetzungen zu Siliconpolyethern, -polyestern, polyurethanen, -acrylaten oder -isocyanaten zu nennen.
Beispiele solcher organomodifizierter Organosiloxane sind



40

45 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie deren Derivate können beispielsweise als Zusatzstoffe in wasserbasierten, lösemittelbasierten oder pulverförmigen Lacken oder Druckfarben - unter anderem als Entlüfter, Gleit- und Verlaufmittel usw. - Verwendung finden. Tische Einsatzkonzentrationen liegen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%.

Überraschenderweise ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen besonders geeignet zur Herstellung schmutzabweisender Überzüge. Sie können beispielsweise zur Herstellung von Antigraffiti-Überzügen verwendet werden.

Die Problematik von in der Öffentlichkeit erstellten Graffitis hat in den letzten Jahren immer wieder die Öffentlichkeit konfrontiert. Meist sind öffentliche Gebäude und Verkehrsmittel betroffen. Da die Entfernung in den meisten Fällen nicht durch einfaches Abwaschen erfolgen kann, ist meistens ein arbeits- und kostenaufwendiges neues Streichen der mit Graffiti versehenden Wände nötig.

Schutzüberzüge, die fluorhaltige Polymere enthalten, wie beispielsweise in US-A-4 929 666 und US-A-5 006 624 beschrieben, erzielen die schmutzabweisenden Eigenschaften durch die Erniedrigung der Oberflächenspannung.

55 Polysiloxanverbindungen ergeben ebenfalls eine Verringerung der Oberflächenspannung. So werden die in der DE-A-26 10 372 beschriebenen Lösungspolymerisate, die in einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln und Alkylwasserstoffpolysiloxanen hergestellt werden, zum Imprägnieren von Textilien eingesetzt.

Durch Copolymerisation von (Meth)acrylmonomeren mit Epoxyfunktionen in Gegenwart von Silanolen wird gemäß

US-A-5 077 350 ein Polymer für Pulverlacke hergestellt. Aufgrund der hohen Reaktivität der eingesetzten, mindestens zwei Si-OH-Funktionen enthaltenden Silanole ist nur mit speziellen Monomeren eine Copolymerisation ohne Eintreten einer Gelierung möglich.

In der EP-A-0 603 561 werden polydimethylsiloxanhaltige Bindemittel beschrieben, die durch radikalisch initiierte

5 Polymerisation von (Meth)acrylatmonomeren in Gegenwart von α, ω -funktionellen Polysiloxanen erhalten werden. Aufgrund der geringen Funktionalität der Polysiloxane können Unverträglichkeiten mit Lacksystemen auftreten, die Systeme zeigen ungenügende Resistenz gegen Verschmutzungen wie z. B. gegen Filzstifte.

In der DE-A-35 35 283 werden polyestergruppenhaltige Polysiloxane für Lacke und Formmassen beschrieben. Das Polysiloxan erzeugt eine antiahdhesive Eigenschaft der Lacke oder Formmassen. Durch die schlechtere Wirksamkeit 10 der Polysiloxane ist eine sehr hohe Einsatzkonzentration nötig, so daß andere Lackeigenschaften negativ beeinflußt werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von Überzugskomponenten, die für schmutzabweisende Beschichtungen geeignet sind und ihre schmutzabweisende Wirkung über einen langen Zeitraum von z. B. mehreren Jahren beibehalten.

15 Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch Überzugsmittel, die als Lackbestandteil in Konzentrationen von 0,01 bis 15 %, bevorzugt von 1 bis 10 %, mit Alkandiolmonovinylether modifizierte Organosiloxandivariante enthalten.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bilden daher für Überzugsmittel geeignete modifizierte Polysiloxane.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können durch einfaches Einröhren in die Überzugsmittel, die eine schmutzabweisende Wirkung zeigen sollen, eingearbeitet werden. Dabei können die Überzugsmittel auf dem Lacksektor übliche Lacksysteme sein. Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Verbindungen sowohl für Lacksysteme auf Lösungsmittelbasis als auch auf Wasserbasis geeignet.

20 Die flüssige Phase kann auch in Form von Monomeren oder niedermolekularen Verbindungen vorliegen, die mit anderen Bindemittelkomponenten unter Bildung der Lacküberzüge reagieren. Die Lacke gemäß der Erfindung können 25 auch sogenannte Pulverlacke sein, die also keine flüssige Phase enthalten und in Form von Pulvern auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht und dort zum Reagieren gebracht werden.

Den Überzugsmitteln können zur Herstellung übliche Additive zugesetzt werden, wie sie beispielsweise auf dem Lacksektor üblich sind. Beispiele für solche Additive sind Pigmente, beispielsweise deckende, fargebende Pigmente, wie Titandioxide oder Ruß und Effektpigmente, wie Metallschuppenpigmente und/oder Perlglanzpigmente oder transparente Pigmente.

30 Andere Beispiele für Additive sind Füllstoffe, wie z. B. Talkum und Silikate, Weichmacher, Stabilisatoren, Lichtschutzmittel und Verlaufsmittel, wie Silikonöle.

Die gewünschte Applikationsviskosität der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten Überzugsmittel kann durch entsprechende Regelung des Zusatzes von Lösemitteln und/oder Wasser und/oder Additiven eingestellt 35 werden.

Die Aushärtung von aus den Überzugsmitteln erstellten Überzügen ist abhängig von der jeweiligen Art der Vernetzungsreaktion und kann in einem weiten Temperaturbereich von beispielsweise -10 °C bis 200 °C erfolgen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen auch bei Aushärtung bei Raumtemperatur einen guten Antigraffiti-Effekt.

40 Die aus den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten Überzugsmittel sind für Überzüge geeignet, die auf einer Vielzahl von Substraten haften, wie beispielsweise Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Textilien, Putz, Zement und insbesondere Metall. Die Überzugsmittel können auch im Mehrschichtverfahren eingesetzt werden. Sie können beispielsweise auf übliche Grundierungen, Basislacke, Füller oder bereits vorhandene Decklacke aufgetragen werden.

45 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich besonders günstig für Überzugsmittel, die eine schmutzabweisende Wirkung haben sollen. Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Decklacken oder Klarlacken.

50 Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen erhält man eine hohe schmutzabweisende Wirkung, wobei die schmutzabweisende Wirkung (z. B. Antigraffiti-Wirkung) über lange Zeiträume selbst unter ungünstigen Bewitterungsbedingungen erhalten bleibt. Auch nach mehrmaliger Reinigung der Überzugsmitteloberfläche, beispielsweise durch Lösungsmittel, handelsüblichen Graffitientfernern oder Ankratzen bleibt die schmutzabweisende Wirkung erhalten.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel kann in üblicher Weise appliziert werden, beispielsweise durch Tauchen, Spritzen, Streichen oder auf elektrostatischem Wege.

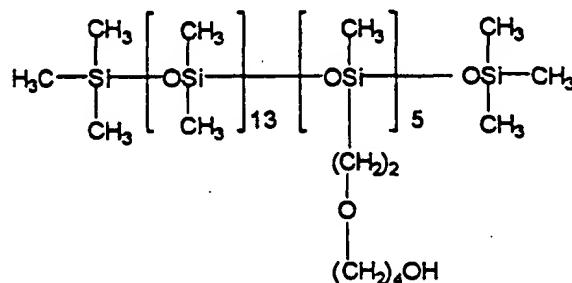
Zur Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

Anlagerung von 1,4-Butandiolmonovinylether an ein seitenständig Si-H-funktionelles Siloxan

5 In einem Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler, Thermometer und Tropftrichter sowie einem Stickstoffanschluß ausgerüstet ist, werden 116,16 g 1,4-Butandiolmonovinylether auf 100 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 10 ppm Platinkatalysator zugegeben und 0,05 Gew.-% n-Butylethanolamin. Innerhalb von 20 Min. werden bei dieser Temperatur 282,0 g seitenständig Si-H-funktionelles Siloxan 2 zugetropft, so daß die Reaktionstemperatur 110 °C nicht übersteigt. Nach 3 Std. liegt der Umsatz > 99,5 %. Das Produkt wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert.

10 Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Resultate besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur



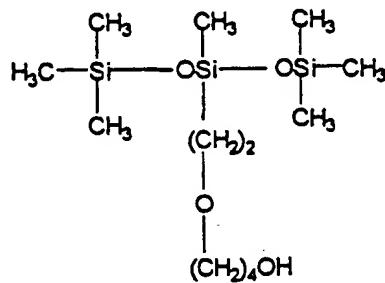
25

Beispiel 2

Anlagerung von 1,4-Butandiolmonovinylether an ein seitenständig Si-H-funktionelles Siloxan

30 116,16 g 1,4-Butandiolmonovinylether werden auf 100 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von 10 ppm Platinkatalysator und 0,05 Gew.-% n-Butylethanolamin werden insgesamt 219,0 g seitenständig Si-H-funktionelles Siloxan 1 zugetropft. Die Zutropfdauer beträgt 2 Std. Nach 5 Std. Rühren bei 100 °C liegt der Umsatz > 99,5 %. Das Produkt wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert.

35 Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur



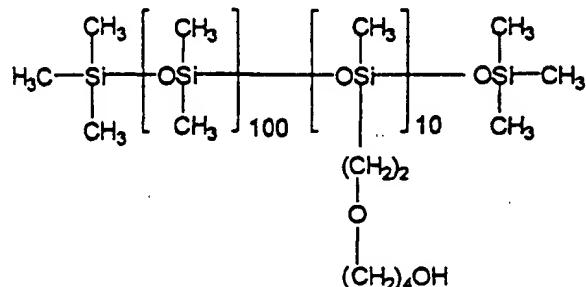
50

Beispiel 3

Anlagerung von 1,4-Butandiolmonovinylether an ein seitenständig Si-H-funktionelles Siloxan

55 90,6 g 1,4-Butandiolmonovinylether werden auf 100 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von 10 ppm Platinkatalysator und 0,05 Gew.-% n-Butylethanolamin werden insgesamt 638,0 g seitenständig Si-H-funktionelles Siloxan 7 zugetropft. Die Zutropfdauer beträgt 2 Std. Nach 6,5 Stunden Rühren bei 100 °C liegt der Umsatz > 99,5 %. Das Produkt wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert.

Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur



15

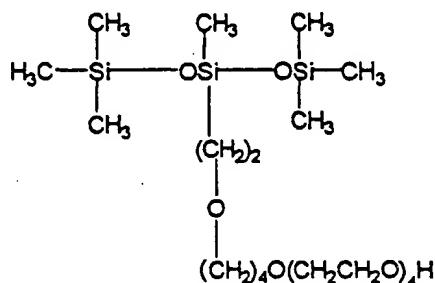
20 Beispiel 4

Ethoxylierung eines Hydroxyalkylsiloxans

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer werden unter Stickstoffatmosphäre 169 g seitständiges Hydroxyalkylsiloxan, wie unter Beispiel 2 synthetisiert, zusammen mit 2,5 Mol-% Natriummethylat und 2,5 Mol-% Kaliummethylat vorgelegt und auf 110 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden insgesamt 92,2 g Ethylenoxid zugetropft. Es wird anschließend noch 2 Stunden bei Temperatur gehalten. Zur Neutralisation des Rohproduktes wird wässrige Natriumhydrogenphosphat-Lösung zudosiert und anschließend filtriert.

Gemäß ²⁹Si-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur

30



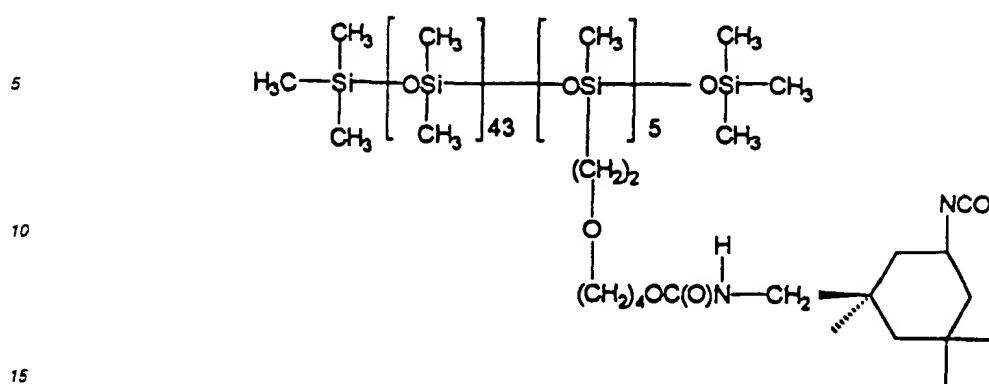
45

Beispiel 5

Umsetzung eines Hydroxyalkylsiloxans mit einem Isocyanat

50 In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Thermometer werden unter Stickstoffabdeckung 66,7 g Isophorondiisocyanat, 256,5 g seitenständiges Hydroxyalkylsiloxan (Anlagerungsprodukt von 1,4-Butandiolmonovinylether an das seitenständig Si-H-funktionelle Siloxan 3) und 1,6 g einer 5 %igen Dibutylzinnlauratlösung in Xylool zusammengegeben und auf 25 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur lässt man 2 h reagieren. Gemäß spektroskopischer Daten (²⁹Si-NMR und ¹³C-NMR) hat das so erhaltene Produkt nachfolgende Struktur

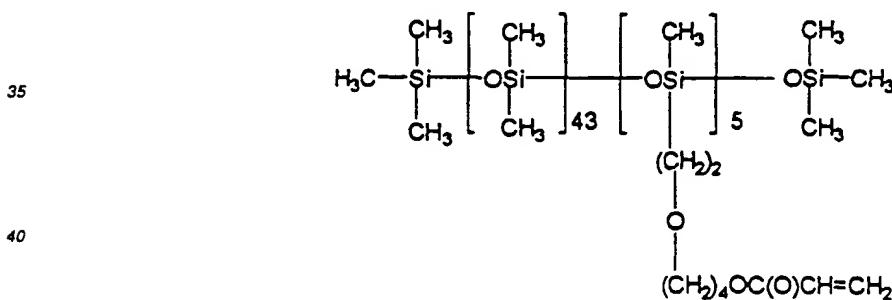
55

20 Beispiel 6

Acrylierung eines Hydroxyalkylsiloxans

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer werden unter Stickstoffatmosphäre 0,17 val 25 seitengünstiges Hydroxyalkylsiloxan mit einer OH-Zahl von 64 zusammen mit 180 ml Cyclohexan und 100 ppm Methylhydrochinon auf 65 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 0,3 % Trifluormethansulfonsäure zugegeben und anschließend insgesamt 0,17 val Acrylsäure zugetropft. Das Kondensationswasser wird mittels eines Wasserabscheiders abgetrennt. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 3 Stunden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit einer 2 %igen Natriumcarbonatlösung neutralisiert, filtriert und destilliert (80 °C; 10 Torr).

30 Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur:

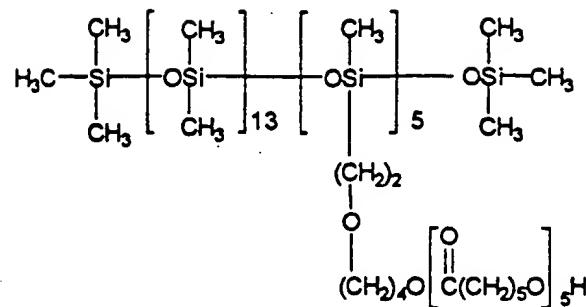


45

Beispiel 7Umsetzung eines Hydroxyalkylsiloxans mit ϵ -Caprolacton

50 In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und KPG-Rührer werden 65,0 g Hydroxyalkylsiloxan (wie in Beispiel 1 beschrieben) zusammen mit 16,5 g ϵ -Caprolacton und 0,12 g Zinndioctoat auf 90 °C erhitzt. Insgesamt wird das Reaktionsgemisch 7 Std. bei dieser Temperatur reagieren lassen. Bei 120 °C wird das Produkt destillativ von überschüssigem Caprolacton befreit.

55 Gemäß ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Ergebnisse besitzt das Endprodukt nachfolgende Struktur

Herstellung von Lacken

20 Alle Teile (T) beziehen sich auf das Gewicht.

Lackbeispiel 1a

50 T Macrynal VSM 1565 (70 %)
 25 1 T Methoxypropylacetat
 1,5 T Solvesso 100
 5 T Butylacetat
 0,6 T Dibutylzinndilaurat (1 % in Xylool)
 36 T Kronos RW 59
 30 1 T Verbindung von Beispiel 3
 4 T Butylactat
 1 T handelsüblicher Isocyanathärter

werden nacheinander homogen miteinander vermischt. Anschließend wird mit einer Trockenfilmstärke von 30 bis 100 µm auf einer handelsüblichen Grundierung appliziert. Der Lack wird 7 Tage bei Raumtemperatur gehärtet. Alternativ kann 16 Stunden bei 60 °C gehärtet werden.

Vergleichsversuch A

40 Es wird wie in Beispiel 1a verfahren, wobei die erfindungsgemäße Verbindung aus Herstellbeispiel 3 durch das α,ω -hydroxyalkylfunktionelle Polydimethylsiloxan Tegopren H-Si 2111 (Th. Goldschmidt AG) ersetzt wird.

Vergleichsversuch B

45 Es wird wie in Beispiel 1a verfahren, wobei die erfindungsgemäße Verbindung aus Herstellbeispiel 3 durch das Sili-koncaprolacton Byk 370 (BYK) ersetzt wird.

Es werden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Enthaftung:

50 Ein Bonderblech wird nach der Lackaushärtung mit handelsüblichen Spraydosenlacken besprüht. Nach Trocknung dieser Lackschicht wird diese Fläche mit Klebeband versehen. Durch Abreißen des Bandes wird die Spraydosen-schicht entfernt.

55 1 = sehr gute Sprühdosenlack-Haftung
 2 = gute Sprühdosenlack-Haftung
 3 = keine Sprühdosenlack-Haftung

Filzschreiberresistenz:

Das Objekt wird nach der Lackaushärtung mit handelsüblichem Filzschreiber beschrieben. Nach Trocknung wird mit einem trockenen Papiertaschentuch der Filzschreiber durch Reiben entfernt.

5

- 1 = keine Entfernbarekeit des Filzschreibers
- 2 = schwere Entfernbarekeit des Filzschreibers
- 3 = leichte Entfernbarekeit des Filzschreibers

10 Chemikalienbeständigkeit:

Die Chemikalientests erfolgen mit den Lösungsmitteln Xylool, Ethylglycol und Methoxypropylacetat nach DIN 53 168.

15 Nach 100 WOM:

Die Enthaftungsprüfung und die Filzschreiberresistenz werden nach 100 Stunden Weatherometer (WOM)-sunshine-Prüfung geprüft.

Nach 2 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur:

20

| 25 | Lackbeispiel | Filzschreiberresistenz | | Enthaftung | | Chemikalienbeständigkeit | |
|----|---------------------|------------------------|-----|---------------|-----|--------------------------|--|
| | | 48 h nach 100h | | 48h nach 100h | | | |
| | | RT | WOM | RT | WOM | | |
| 30 | la | 3 | 3 | 3 | 3 | i.O. | |
| | Vergleichsversuch A | 1 | 1 | 1 | 1 | i.O. | |
| | Vergleichsversuch B | 1 | 1 | 1 | 1 | i.O. | |

Nach 7 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur:

35

| 40 | Lackbeispiel | Filzschreiberresistenz | | Enthaftung | | Chemikalienbeständigkeit | |
|----|---------------------|------------------------|-----|---------------|-----|--------------------------|--|
| | | 48 h nach 100h | | 48h nach 100h | | | |
| | | RT | WOM | RT | WOM | | |
| 45 | la | 3+ | 3+ | 3+ | 3+ | i.O. | |
| | Vergleichsversuch A | 2 | 2 | 2 | 2 | i.O. | |
| | Vergleichsversuch B | 1 | 1 | 1 | 1 | i.O. | |

Lackbeispiel lb

50 T Macrynal VSM 1565 (70 %)
 50 1 T Methoxypropylacetat
 1,5 T Solvesso 100
 5 T Butylacetat
 0,6 T Dibutylzinnlaurat (1 % in Xylool)
 1 T Verbindung von Beispiel 3
 55 4 T Butylacetat
 1 T handelsüblicher Isocyanathärter

werden analog zu Lackbeispiel la verarbeitet.

Lackbeispiel 1c

| | |
|--------|-------------------------------|
| 50 T | Bayhydrol VPLS 2139 |
| 1 T | Surfintol 104 E (50 %) |
| 5,5 T | Acrysol RM8 (18 % in Ethanol) |
| 24 T | Bayeritan RKB-4 |
| pH 7,5 | mit DMEA |
| 35 T | vollentsalztes Wasser |

10 werden mit einer Perlmühle homogen miteinander vermischt und mit vollentsalztem Wasser auf eine Auslaufzeit von 85" DIN 4 cup eingestellt. Anschließend wird mit einer Trockenfilmstärke von 30 bis 100 µm auf einer handelsüblichen Grundierung appliziert. Der Lack wird 7 Tage bei Raumtemperatur gehärtet. Alternativ kann 16 Stunden bei 60 °C gehärtet werden.

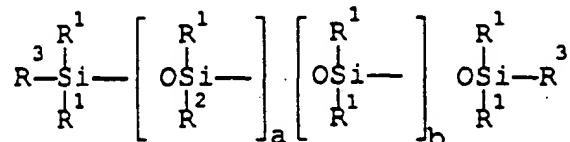
Aus den vorgenannten Beispielen ist die Überlegenheit der erfundungsgemäßen Verbindungen hinsichtlich der

15 Erzielung eines permanenten Anti-Graffiti-Effektes leicht ersichtlich.

Patentansprüche

1. Organopolysiloxane der allgemeinen Formel

20



30 wobei

R¹ = gleiche oder verschiedene aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste sind.

$R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CR}^4\text{R}^5)_x\text{OH}$ ist, wobei

R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Reste sein können und jeweils einen H- oder Alkylrest, verzweigt oder unverzweigt mit bis zu insgesamt 12 C-Atomen bedeuten und x einen Wert von 2 bis 11 hat.

$R^3 = R^2$ oder R^1 ist,

a = 1 bis 50 und

b = 0 bis 500 ist.

40 2. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, wobei a = 5 bis 20 ist.

3. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, wobei b = 6 bis 500 ist.

4. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, wobei b = 50 bis 150 ist.

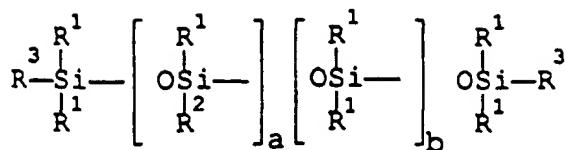
45 5. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, wobei R¹ ein Methylrest ist.

6. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, wobei R⁴ = R⁵ = Wasserstoff ist.

50 7. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, wobei x = 3 bis 6 ist.

8. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, wobei x = 4 ist.

9. Verfahren zur Herstellung der Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man
55 wasserstofffunktionelle Siloxane der allgemeinen Formel



10 wobei

$\text{R}^2 = \text{H}$ ist,

15 und die übrigen Indices die obengenannte Bedeutung haben,
an Alkandiolmonovinylether der allgemeinen Formel



wobei R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Reste sein können und jeweils einen H- oder Alkylrest, verzweigt oder unverzweigt, mit bis zu insgesamt 12 C-Atomen bedeuten und x einen Wert von 2 bis 11 hat,
25 in Gegenwart eines an sich bekannten Hydrosilylierungskatalysators anlagert.

10. Verwendung der Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1 bis 8 als Zwischenprodukt für die Herstellung von organomodifizierten Silicoenderivaten, insbesondere Siliconpolyethern, Siliconpolyestern, Siliconacrylaten oder Siliconisocyanaten.

30 11. Verwendung der Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1 bis 8 als Zusatzstoffe in Lacken und Druckfarben in Einsatzkonzentrationen von 0,01 bis 15 %.

35 12. Überzugsmittel zur Herstellung schmutzabweisender Überzüge, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen gemäß Anspruch 3.

13. Überzugsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere lackübliche Lösungsmittel enthält.

40 14. Überzugsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein wässriges Überzugsmittel handelt, das ein oder mehrere organische Lösungsmittel enthalten kann.

15. Überzugsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Phase in Form von Monomeren oder niedermolekularen Verbindungen vorliegt.

45 16. Überzugsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Pulverlack handelt.

50

55

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.